



TITLE:

芳香族ポリエーテルエステルに関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

山本, 吉威

---

CITATION:

山本, 吉威. 芳香族ポリエーテルエステルに関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-06-21

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211922>

RIGHT:

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 山 本 吉 威<br>やま もと よし たけ  |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 101 号           |
| 学位授与の日付     | 昭 和 41 年 6 月 21 日       |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当 |
| 学 位 論 文 題 目 | 芳香族ポリエーテルエステルに関する研究     |

論文調査委員 (主 査)  
教 授 堀 尾 正 雄 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、*o*-, *m*- および *p*- クレゾールを原料として、エーテル結合をもつ7種のジカルボン酸と、4種のオキシカルボン酸を合成し、それらからポリエステルをつくり、その性質と化学構造との関係を調べ、さらに溶融紡糸法によって繊維をつくり、その性能を研究したもので5章から成っている。

第1章は本論文の内容について概説し、第2章では、3種のクレゾールを原料として得られる4種のジカルボン酸の合成と、ポリエステルの製造ならびに諸性質について記している。まず *p*- クレゾールにウィリアムソンの反応を適用して1,2ジ(4メチルフェノキシ)エタンを合成する反応を種々の条件に行なった結果を示し、さらにそれを氷酢酸中にてメチルエチルケトンの存在下で酢酸コバルトを触媒として空気酸化を行なうと、98%の高収率にて1,2ジ(4カルボキシフェノキシ)エタン(B)を得ることを明らかにし、これをメチルエステルとなし、エチレングリコールと縮合してポリエーテルエステルを製造する反応について記している。またオキシ安息香酸から同一物質を合成する方法ならびに両方法における副反応生成物を薄層クロマトグラフにて確認した結果を示している。Bポリマーは、融点 240°C にて繊維形成能大きくポリエチレンテレフタート(T)と同等の強度および伸度をもつ繊維をつくりうることを明らかにし、延伸繊維のX線回折像の解析から繊維周期が 18.5 Å で平面ジグザグ鎖の模型から計算される値にほぼ一致することを述べている。BポリマーはTに比べて結晶化速度は極めて高く結晶化度の高い繊維を形成する。

つぎに *o*- クレゾールを原料とし、これの二分子をウィリアムソン反応により1,2ジクロルエタンにて接合し、ガッターマン反応によりエーテル基とパラ位にアルデヒド基を導入し、これを酸化して1,2ジ(2メチル・4カルボキシフェノキシ)エタン(*o*-Me)を合成し、これをメチルエステルとしたのちエチレングリコールと重縮合してポリエーテルエステルを得ている。このものはBポリマーとはエーテル結合に対しオルト位にメチル基が存在する点だけで異なるが、その性質も極めて近似である。融点、ガラス転移点、溶融エンタルピーおよび溶融エントロピー等ほとんど差がない。結晶化速度はBポリマーより低い

が、結晶化度の極めて高い試料が得られる。繊維形成能も良好で得られた繊維はBポリマー繊維と差異がなく市販ポリエステル繊維に遜色のない強度および伸度をもつが、ヤング率はBポリマー繊維と同様に  $1,000 \text{ Kg/mm}^2$  程度でかなり高い。延伸した繊維は鮮明なX線回折像を与え、それから算定される繊維周期は  $18.9 \text{ \AA}$  で、Bポリマー繊維のそれとほとんど等しく、平面ジグザグ鎖の仮定のもとに求めた値と大体一致する。また分子模型によってオルト位のメチル基が鎖の平面性を乱さないことが示されている。

B と o-Me とを種々の割合に混合し、エチレングリコールを用いてコポリエステルをつくり、その性質を研究した結果、共重合物の融点は他の成分との共重合物のそれよりかなり高く混晶を形成している可能性を示す。事実種々の組成の共重合物はすべて鮮明な回折像を示し、面間隔は組成とともに連続的に変化し、単一重合物を混合した試料の回折像と全く異なり混晶の生成していることが立証される。種々の組成の共重合物から得られる繊維の性質にはほとんど差異がなく両成分の相溶性は極めて大きい。

つぎに著者は m-クレゾールを原料とし、o-クレゾールの場合と同様の方法を適用して 1,2ジ(3メチル・4カルボキシフェノキシ)エタン (m-Me) を合成し、エチレングリコールと縮合してポリエーテルエステルをつくる反応を研究している。このポリマーの融点は  $162^\circ\text{C}$  でBポリマー、o-Me ポリマーに比べてはるかに低く、結晶性もやや劣る。このポリマーからつくられた繊維は延伸性に富む割合に強度が上昇せず、 $2 \text{ g/d}$  程度である。延伸した繊維はかなり鮮明な繊維図を示すが、それから算定した周期は  $36.2 \text{ \AA}$  でBおよび o-Me 繊維の約2倍に当る。カルボニル基に対してオルト位にメチル基が存在するために、エステル基はベンゼン核の面から撚られて存在することとなり、鎖はBおよび o-Me ポリマーの場合のように平面ジグザグ形をとりえないで波状となり、周期が約2倍になることが分子模型からも推定される。融点の低いことも分子の可撓性の大きいことに帰せられる。

つづいて著者は m-クレゾールから 1,2ジ(3カルボキシフェノキシ)エタン (m-Ph) を合成し、これとエチレングリコールとを重縮合してポリエーテルエステルを合成する反応とその性質について述べている。これまでのポリマーではエステル基とエーテル基がパラ位にあったのに反し、m-Ph ではメタ位となり、分子鎖が非対称である点において本質的に異なる。これに対応して融点は  $151^\circ\text{C}$  となり、かなり低く、結晶化し難く鮮明な回折像を与えない。しかし延伸性の大きい繊維を与え強度は  $2.6 \text{ g/d}$  に達する。

第3章は置換基の有無およびその位置がジカルボン酸およびそれから導かれるポリエーテルエステルの性質に及ぼす影響について述べている。ジカルボン酸のメチルエステルの均一系におけるアルカリけん化は二次反応式に従い、またポリマーの薄層試料のアルカリけん化は零次反応式に従う。その速度定数はいずれの場合にも  $T > m\text{-Ph} > m\text{-Me} > B > o\text{-Me}$  の順になり、この順位はハメット則から予期されるものに一致する。Bポリマーのアルカリけん化速度はポリテフタレート(T)のその約  $1/300$  に当り、この点は市販のポリエステル繊維に勝る性質である。メチルエステルのエチレングリコールエステルへの交換反応についても研究し、その速度がエチレングリコールの濃度に関係なく一分子反応式に従うことを明らかにし、エステル交換反応定数が、加水分解速度定数と大体比例することが示されている。

さらに著者は上記各種ポリマーの示差熱分析を行ない、ガラス転移点 ( $T_g$ )、低温側結晶化温度 ( $T_{cc}$ )、高温側結晶化温度 ( $T_{mc}$ ) および融点 ( $T_m$ ) を測定し、T, B および o-Me ポリマーの  $T_g$  は  $70\sim 72$

°C で差異はないが、m-Me および m-Ph のように分子鎖に直線性を欠くものは Tg が低いことを示している。また B ポリマーについては Tcc と Tg が極めて接近し、Tmc も Tm に近い。このことは B ポリマーが最も結晶し易いことを物語るもので、実際に結晶化速度を測定した結果ともよく一致する。著者は  $(T_{cc}-T_g)/(T_m-T_g)$  あるいは  $(T_m-T_{mc})/(T_m-T_g)$  をもって結晶化の難易を示す指標となしうることを提案している。著者はさらに上記各種のポリエーテルエステル of 赤外スペクトルをテレフタレート of それと比較し、エチレン、ベンゼン核、カルボニル基の各種振動数がテレフタレートのそれと差のないことを明らかにし、また結晶化バンドを決定している。

第4章は、3種のクレゾールから導かれる芳香族オキシ酸の合成と、その自己縮合により得られるポリエーテルエステルの諸性質について記している。まず p-クレゾールから出発して p-(βオキシエトキシ)安息香酸 (s-B) を合成する方法を詳細に研究している。次にこれを縮合してポリエーテルエステルをつくり、それを熔融紡糸に付して繊維をつくり諸性質を検討している。5倍に延伸した繊維の強度は 2.2 g/d、伸度は50~100%，ヤング率は 380 Kg/mm<sup>2</sup> で融点は 212°C である。強度、融点およびヤング率の低い点は、ベンゼン核間の原子数が奇数であることに関係するであろうと述べている。これに対応する B ポリマーの繊維に比べて紡織繊維としての性能は概して劣る。

次に o-クレゾールを原料として 4(βオキシエトキシ)3メチル安息香酸 (s-o-Me) をつくる方法を研究し、生成物を縮合してポリエーテルエステルを得ている。融点は 264°C で高いが、繊維形成能悪く、6倍延伸した繊維の強度は僅か 1 g/d でヤング率が極端に小さく 100 Kg/mm<sup>2</sup> 程度で鮮明な X線回折像を示さない。o-Me ポリマーに比べてすべての点において劣る。

さらに m-クレゾールから 4(βオキシエトキシ)3メチル安息香酸および m-(βオキシエトキシ)安息香酸を合成し、それぞれを自己縮合してポリマーを得ている。前者は脆く非晶性であるが、後者は8倍まで延伸可能の繊維を与える。強度は 2 g/d、伸度は95%，ヤング率は 300~400 Kg/mm<sup>2</sup> であるが結晶性の回折像を示さない。

第5章は m- および p-クレゾール混合物からポリエステルエーテルをつくる方法について記している。m- および p-クレゾールにウィリアムソン反応を適用してジエーテルとなし、ガッターマン反応によりパラ位にアルデヒド基を導入し、それを酸化すると m-Me, B および非対称ジカルボン酸の混合物が得られる。これらをエチレングリコールと縮合して混合ポリエステルエーテルをつくったが、融点低く実用性に乏しい。結局 m-クレゾールだけを m-Me となし p-クレゾールから分離し、後者から B をつくる方法が最も適切と考えられる。混合ポリエステルをつくる時生成する非対称ポリエステルエーテルを別に合成してその性質を調べたところ、分子構造から推定されるように、o-Me と B との共重合物とはほとんど差のない性質をもち、X線回折像も同じ組成の共重合物のそれとほとんど相違がみられなかった。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は o-, m- および p-クレゾールを原料として7種類のジエーテル結合をもつ芳香族ジカルボン酸と、4種類のエーテル結合をもつ芳香族オキシカルボン酸を合成する研究と、得られたジカルボン酸をエチレングリコールと重縮合してつくられるポリエーテルエステル、およびオキシカルボン酸の自己縮

合により得られるポリエーテルエステルの種々の性質を化学構造との関連のもとに究明する一方、それぞれを溶融紡糸に付してつくった繊維の性質などについて記したものである。

7種類のジカルボン酸のうち、3種はエチレンジエーテル基により接合された2個のベンゼン核のおののパラ位にカルボキシル基をもち、置換基のないもの、エーテル基に対しオルト位にメチル基をもつものおよびメタ位にメチル基をもつもので、それぞれを B, o-Me および m-Me で示す。これに対応する3種のオキシ安息香酸誘導体をそれぞれ s-B, s-o-Me および s-m-Me とする。さらにエーテル基に対してメタ位にカルボキシル基をもつジカルボン酸を m-Ph で示し、これに対応するオキシ安息香酸誘導体を s-m-Ph で示す。また2個のベンゼン核のうち、1個だけにメチル基をもつ非対称ジカルボン酸をメチル基の位置により o-Me・B および m-Me・B で示し、2個のカルボキシル基のうち、1個はパラ位に、他がメタ位にあるものを m-Ph・B にて記す。上記の化合物は、o-, m- および p- クレゾールから得られる重縮合の可能性のあるほとんどすべてのものを網羅するが、著者はそれぞれの合成方法を詳細に研究し、最も収率の高い方法および条件を明らかにしている。

つぎにポリエーテルエステルの性質については、p-p' ジカルボン酸から得られる B および o-Me ポリマーは融点高く、繊維形成能すぐれ、優秀な性質をもつ繊維を与える。X線回折像より結晶構造の解析を試み、繊維周期として、それぞれ 18.5 Å および 18.9 Å を得たが、これらは鎖の平面ジグザグ構造から算定される値に合致する。また B および o-Me 成分から成るコポリエステルをつくり、両者が混晶をつくることをX線回折および融点の測定により明らかにしている。一方 m-Me も結晶性の繊維をつくるが、X線回折から算定される繊維周期は 36.2 Å で、B および o-Me 繊維のその約2倍である。著者はメタ位のメチル基の立体障害により鎖が平面状になりえず2倍の周期を示すことを説明している。m-Ph ポリマーは鎖の非対称性から推論されるように結晶性ではないが、2.5 g/d の強度をもつ繊維を与える。

上記の4個のポリエーテルエステルに対応する s-B, s-o-Me, s-m-Me および s-m-Ph ポリマーは、その結晶性および繊維の強度その他において著しく劣る。これらポリマーから得られる繊維のヤング率は極めて低い。この点は2個のベンゼン核間の原子数が奇数である他のポリマーの性質とも相通ずるものがある。o-Me・B ポリマーは、o-Me と B とのコポリエステルに比べ、性質においてもX線回折像においても差を示さないことは、高分子構造の立場からみて大変興味深い。m-Me・B および m-Ph・B ポリマーは融点低く、繊維形成能少なく、非晶質であることは、分子構造から予想される結果に一致する。

著者は二塩基酸ジメチルエステルおよびポリエステルアルカリけん化の動力学を研究し、けん化速度の順位が  $T > m-Ph > m-Me > B > o-Me$  の順になることを示し、Bポリマーのけん化速度定数が、市販ポリエステル繊維のその約1/300に当り、実用上非常に優れていることを示している。けん化速度の順位はハメット則から算定されるものと一致する。さらに著者は示差熱分析を行ないガラス転移点、低温側結晶化温度、高温側結晶化温度等を測定し、鎖の可撓性、結晶化の難易および速度と分子構造の関係を論じている。また各ポリマーの赤外スペクトルを観察し著明なピークの帰属を明らかにし、結晶化バンドを決定している。なお最後に著者は m-, p-クレゾール混合物からポリエーテルエステルをつくる研究を行っている。

これを要するに、この論文は、工業上重要な原料である 3 種のクレゾールから種々のポリエーテルエステルをつくる研究と、それから得られる繊維の性質と分子構造との関連に関する研究を取り扱い、種々新しい事実を明らかにしたもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。